

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 08060307
PUBLICATION DATE : 05-03-96

APPLICATION DATE : 23-08-94
APPLICATION NUMBER : 06198217

APPLICANT : SUMITOMO METAL IND LTD;

INVENTOR : FURUKATA MUNEKATSU;

INT.CL. : C22C 38/00 C22C 38/44 C23C 8/18 H01L 21/02

TITLE : STAINLESS STEEL TUBE FOR HIGH PURITY GAS

ABSTRACT : PURPOSE: To produce a stainless steel tube for high purity gas, excellent in moisture liberating property, corrosion resistance to corrosive gases such as chlorine gas, and non-catalytic property to chemically unstable special gases such as silane gas.

CONSTITUTION: This steel tube is an austenitic stainless steel tube which has a composition containing, by weight, 10-45% Ni, 15-30% Cr, and 0-7% Mo and in which maximum surface roughness of internal surface is regulated to $R_{max} 3\mu$ or below and also surface hardness is regulated to ≥ 250 by Vickers hardness. By this method, the stainless steel tube can be inexpensively produced without using particular plastic working means.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-60307

(43) 公開日 平成8年(1996)3月5日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 38/00	3 0 2 Z			
38/44				
C 2 3 C 8/18				
H 0 1 L 21/02	Z			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-198217

(22) 出願日 平成6年(1994)8月23日

(71) 出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 東 茂樹

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住
友金属工業株式会社内

(72) 発明者 本地 雅宏

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住
友金属工業株式会社内

(72) 発明者 古堅 宗勝

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住
友金属工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 森 道雄 (外1名)

(54) 【発明の名称】 高純度ガス用ステンレス鋼管

(57) 【要約】

【目的】 水分放出性、塩素ガス等の腐食性ガスに対する耐食性およびシランガス等の化学的に不安定な特殊ガスに対する非触媒性がともに優れる高純度ガス用ステンレス鋼管を提供する。

【構成】 内面の表面最大粗さを $R_{max} 3 \mu m$ 以下、表面硬さをピッカース硬度で250以上にしたNi:10~45重量%、Cr:15~30重量%、Mo:0~7重量%を含有するオーステナイト系ステンレス鋼管。

【特許請求の範囲】

【請求項1】重量%で、Ni:10~45%、Cr:15~30%、Mo:0~7%を含有するオーステナイト系ステンレス鋼からなり、内面の表面最大粗さ(Rmax)が3μm以下で、且つ表面硬さがビッカース硬度(Hv 25g)で250以上であることを特徴とする高純度ガス用ステンレス鋼管。

【請求項2】その内表面に、酸化皮膜を生成形成させたことを特徴とする請求項1に記載の高純度ガス用ステンレス鋼管。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体製造装置などの高純度ガス配管等に使用されるステンレス鋼管に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体及び液晶製造分野においては、近年、高集積化が進み、超LSIと称されるデバイスでは1μm以下の微細パターンの加工が必要とされている。

【0003】このような超LSI製造プロセスでは、極微少な塵や微量不純物ガス等が配線パターンに付着、吸着すると回路不良の原因となって製品の歩留まりが低下するため、使用する反応ガスおよびキャリアーガスとしては、いずれも高純度ガス、すなわちガス中に微粒子および不純物ガスの少ないガスが必要とされる。

【0004】高純度ガス用配管およびバルブ、ペローズ、エルボ等の配管用部材には、管内面から放出される微粒子、不純物ガスおよび水分等の極力少ないことが要求され、これは上記ガス配管用部材に限らず、ウェハー上に微細加工を行うエッチング装置等の各種加工装置の材料にも同様の性能が要求されている。

【0005】一方、半導体製造用ガスとしては、窒素、アルゴン等の不活性ガスの他、いわゆる特殊材料ガスと呼ばれる塩素ガス、塩化水素ガス、臭化水素ガス、シランガスおよびジボランガス等が使用され、これらの特殊材料ガス用の配管材料としては、塩素ガス、塩化水素ガス、臭化水素ガス等の腐食性ガスに対する耐食性は勿論、シランガス等の化学的に不安定なガスに対する非触媒性を有することが必要とされる。

【0006】材料としては、一般に、オーステナイト系ステンレス鋼、中でもSUS316Lが主として用いられ、その鋼管は、通常、冷間抽伸仕上げまたは電解研磨して管内表面を平滑化したものが使用されているが、上記要求を十分に満足するものでないため種々の提案がなされている。

【0007】例えば、特開昭63-161145号公報には、鋼中のMn、Si、Al、O等の不純物元素の含有量を規制して非金属介在物を低減することによって管内面から発生するパーティクルの低減を図ったクリーン

ルーム用鋼管、特開平1-198463号公報には、SUS316L鋼管の内面に電解研磨を施した後に所定露点温度域の酸化性ガス雰囲気中で加熱処理してその表面に特定元素濃度、厚さの酸化被膜を形成させて耐水分放出性を改善する方法、および特開平5-59524号公報には、特定の成分組成を有するステンレス鋼に所定の酸素分圧、温度域中で加熱処理を施してその表面にCr₂O₃を主体とする所定厚さの酸化被膜を形成させて水分を含む耐ガス放出性を改善する方法が提案されているが、これ等の方法では、いずれも耐水分放出性あるいは耐ガス放出性についてはある程度の効果はあるものの、腐食性ガスに対する耐食性および化学的に不安定なシランガス等に対する非触媒性に劣るという問題があった。

【0008】また、上記特殊ガスに対する耐食性あるいは非触媒性を改善する方法としては、表層が微細結晶粒組織のときには母材からのCrの拡散が促進されて耐食性に優れる酸化皮膜が形成されるとした上で、SiCペーパによる粗表面研磨処理後のSUS316Lステンレス鋼に高温酸化処理を施してその鋼表面にCr酸化物層を形成させることによって塩素ガスに対する耐食性を向上させる方法(腐食防食'93講演集、29ページ:社団法人腐食防食協会:平成5年5月10日発行)、あるいは上記と同様の理由から、特殊研磨後のステンレス鋼に低酸素分圧の高温雰囲気中で加熱処理を施してその鋼表面にCr酸化物皮膜を生成させることによってシランガスに対する非触媒性を改善する方法(第24回超LSIウルトラクリーンテクノロジーワークショップ:UCS半導体基盤技術研究会:1993年6月5日発行)等が提案されているが、これ等の方法では、いずれも鋼表面を機械的な研磨手段によって粗研磨することとしているため、耐腐蝕性および耐水分放出性に劣るのに加えて、バルブ、ペローズ、エルボ等で短尺品である配管用部材に適用する場合には比較的容易であるものの、通常、内径が4~7mmで、長さが4m以上という小径長尺の鋼管を対象とする場合にはその内面を所定粗さに均一仕上げすることが極めて困難なため、結果的に均一な酸化皮膜が形成しないという欠点を有している。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の実状に鑑み成されたもので、特殊な機械的研磨手段を採用することなく製造でき、且つ耐腐蝕性および耐水分放出性は勿論、特殊ガスに対する耐食性および非触媒性に優れる高純度ガス用ステンレス鋼管を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記の知見に基づいてなされたものであり、その要旨は、次の(1)および(2)にある。

【0011】(1)重量%で、Ni:10~45%、Cr:15~30%、Mo:0~7%を含有するオーステ

ナイト系ステンレス鋼からなり、内面の表面最大粗さ (Rmax) が $3\mu\text{m}$ 以下で、且つ表面硬度がビッカース硬度 (Hv 25g) で 250 以上であることを特徴とする高純度ガス用ステンレス鋼管。

【0012】(2) その内表面に、酸化皮膜を生成形成させたことを特徴とする上記 (1) に記載の高純度ガス用ステンレス鋼管。

【0013】発明者等は、熱処理による高Cr濃度のCr酸化皮膜の生成には、母材ステンレス鋼から酸化反応が起こる管内面へのCrの拡散速度が重要であり、前記従来方法での機械的手段による粗研磨の効果が微細結晶粒組織化によるのではなく、管内面に所定量の歪を与えることによって内面近傍でのCrの拡散加速が増す結果、その後の酸化熱処理時において容易に高Cr濃度のCr酸化皮膜が生成するのではないかと考えた。

【0014】そこで、上記従来方法の機械的な研磨手段以外の方法であって、対象を小径長尺の鋼管とし、その管内面に所定量の歪を均一に与える塑性加工方法について検討した結果、鋼管の製造に通常用いられる冷間抽伸法で、加工度 (断面減少率) を変えることによって管内面の硬度を種々変化させた鋼管を対象にして酸化熱処理を施したところ、冷間抽伸加工後の管内面硬度がビッカース硬度 (Hv 25g) で 250 以上の硬度である場合には良好なCr酸化皮膜が生成することを見いだした。これは、前述したように、酸化熱処理時における母材から酸化反応が起こる管内面へのCrの拡散速度が増すのに必要な付与すべき加工歪が表面硬度で評価できることを意味している。

【0015】

【作用】以下、本発明の限定理由について説明する。

【0016】まず、本発明におけるオーステナイト系ステンレス鋼の成分組成を、上記範囲に限定した理由について述べる。なお、以下、「%」は重量%を意味する。

【0017】Ni : Ni は、安定なオーステナイト組織を得るためには 10 % 以上が必要である。しかし、45 % 超では高価となり、配管用等の構造部材として経済的でない。よって、その含有量を 10 ~ 45 % とした。好ましくは、13 ~ 40 % である。

【0018】Cr : Cr は、ステンレス鋼としての耐食性を確保するためには 15 % 以上が必要であり、Cr酸化皮膜を容易に生成させるという点からも高い方が好ましい。

【0019】しかし、30 % 超ではシグマ相等の金属間化合物の析出により熱間加工性および靱性が劣化する。よって、その含有量を 15 ~ 30 % とした。好ましくは、20 ~ 28 % である。

【0020】Mo : Mo は、Cr と同様、耐食性向上の効果が大きく、ステンレス鋼としての耐食性を向上させるとともに、Cr酸化皮膜による特殊ガスに対する耐食性を向上させるのに有効であり、必要に応じて添加する

ことができる。しかし、その効果を得るには 1 % 以上の添加が必要であるが、7 % を超えるとシグマ相等の金属間化合物が析出して熱間加工性および靱性が劣化する。よって、添加する場合の含有量は 1 ~ 7 % とする。好ましくは、2 ~ 7 % である。

【0021】次に、管内面粗さと表面硬さを、上記範囲に限定した理由について述べる。

【0022】管内面粗さ : 管内面粗さが、最大粗さ (Rmax) が $3\mu\text{m}$ 超では製管後に行われる洗浄での潤滑剤に含まれる有機物等の異物除去が不十分となり、使用時における発塵量が増加するので、たとえCr酸化皮膜が良好に生成していても、高純度ガス配管としては適用できない。よって、管内面の粗さは、最大粗さ (Rmax) が $3\mu\text{m}$ 以下とした。好ましくは、1.5 μm 以下である。

【0023】管内面硬さ : 管内面の表面硬さが、ビッカース硬度 (Hv 25g) で 250 未満ではCrの拡散速度が不十分で良好な高Cr濃度、具体的には酸化皮膜中の全金属元素に対するCr濃度の最高値が原子%で 90 % 超であって、且つその皮膜厚さが 100 オングストローム以上のCr酸化皮膜が得られない。よって、管内面の表面硬さは、ビッカース硬度 (Hv 25g) で 250 以上とする。好ましくは、ビッカース硬度 (Hv 25g) で 300 以上である。

【0024】なお、管内面の表面硬さは、本発明の主たる目的の一つである優れた耐食性を確保するための高Cr濃度のCr酸化皮膜を生成させる点からは高硬度であればあるほどよく、特にその上限値を規定する必要はない。しかし、表面硬さがビッカース硬度 (Hv 25g) で 500 を超えると、Cr酸化皮膜の生成処理後に曲げ加工を施して使用する場合、その曲げ部のCr酸化皮膜に亀裂損傷が生じ易くなるので、望ましくは 500 以下とするのがよい。また、酸化熱処理時に生成形成させる皮膜厚さは、同様の理由から、1000 オングストローム以下とするのが望ましい。

【0025】本発明では、鋼管の塑性加工方法については特に規定するものでなく、鋼管の製造で通常用いられているプラグ使用の冷間抽伸法、マンドレル使用の冷間圧延法が適用でき、その一例を図 1 に示す。図 1 は、フローティングプラグ方式による冷間抽伸法であって、母管 1 はダイス 2 とフローティングプラグ 3 とによってその外径と肉厚が縮径・減肉されて製品管 4 に冷間仕上げされる。

【0026】なお、管内面の硬さがビッカース硬度 (Hv 25g) で 250 以上となるように冷間仕上げするには、母管の材質および製品寸法に応じて最終仕上げ加工時の加工度を適宜定めて行えばよい。

【0027】

【実施例】表 1 の成分組成を有するオーステナイト系ステンレス鋼を溶製した鋼塊を熱間鍛造してピレットとな

(4)

特開平8-60307

5

6

し、このピレットを熱間押し製管して素管を得、この素管に冷間圧延および冷間抽伸を施して表2に示す種々の外径、肉厚を有する鋼管と成した後、水素雰囲気中で1100℃に5分間加熱保持後水冷する焼鈍熱処理を施して母管を得た。次いで、これらの母管に、前述の図1に示すフローティングプラグ方式の冷間抽伸法を用いて外径6.4mm、肉厚1.0mmの製品管に冷間仕上げした。また、一部の製品管については、さらに、前述の母管に施したと同様の焼鈍熱処理または／および管内面に電解研磨処理を施した。引き続いて、得られた製品管の内面を、純度99.9999%の高純度水を用いて洗浄した後、純度99.999%のArガスを流通させつつ150℃に昇温して乾燥し、この洗浄・乾燥処理後の*

*製品管から長さ1mの試験片を複数本採取し、この試験片を水分100ppmを含有する水素雰囲気中で500℃に2時間保持して酸化処理を施し、これを各種試験に供してその性能を評価した。

【0028】その結果を、表2および表3に示す。なお、表2には母管の内表面硬度、処理区分、母管寸法および最終冷間仕上げ加工度を示し、表3には酸化処理前の製品管の内表面硬度、酸化処理前の内表面粗さ、酸化皮膜の厚さと皮膜中のCr濃度および各種性能を示してある。

【0029】

【表1】

表 1

供試鋼	成分組成 (重量%)								
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N
A	0.007	0.02	0.04	0.013	0.001	14.6	17.3	2.64	—
B	0.011	0.04	0.02	0.017	0.002	22.6	25.2	0.23	—
C	0.021	0.45	0.85	0.015	0.001	36.8	28.3	3.25	0.11
D	0.018	0.51	0.79	0.018	0.002	18.2	20.6	6.13	0.21
E	0.008	0.25	0.45	0.019	0.002	0.12	14.3	0.52	—

【0030】

【表2】

表 2

試験 No	鋼 種	母管硬度 (Hv25g)	母管寸法(mm)		処 理 方 法	抽伸仕上 げ加工度 (%)
			外径	肉厚		
1	A	138	10	1.1	抽伸	45
2	A	140	11	1.2	抽伸	54
3	A	138	11	1.3	抽伸→電解研磨	57
4	A	138	10	1.2	抽伸→電解研磨	49
5	A	139	9	1.2	抽伸→電解研磨	42
6	B	156	8	1.2	抽伸→電解研磨	42
7	C	164	8.6	1.2	抽伸→電解研磨	39
8	D	183	8.6	1.2	抽伸→電解研磨	39
9	A	136	10	1.1	抽伸→焼鈍	45
10	A	138	10	1.1	抽伸→焼鈍→電解研磨	45
11	A	136	8.4	1.0	抽伸→電解研磨	27
12	A	138	8.4	1.1	抽伸→電解研磨	33
13	E	182	9	1.2	抽伸→電解研磨	42

【0031】

【表3】

表 3

試験 No	管内面 粗 さ Rmax (μm)	管内面 硬 さ (Hv25g)	Cr 酸化皮膜		水分 放出 性 ※2	耐 食 性 ※3	触 媒 性 ※4	総 合 評 価	備 考
			最高Cr濃度 (原子%)	皮膜厚さ (μm)					
1	2.1	271	93	125	○	○	○	○	本 発 明 例
2	1.8	294	97	135	○	○	○	○	
3	0.6	316	96	140	◎	○	○	◎	
4	0.7	284	100	155	◎	○	○	◎	
5	0.4	284	100	125	◎	○	○	◎	
6	0.5	278	94	165	◎	○	○	◎	
7	0.8	321	96	140	◎	○	○	◎	
8	0.7	348	97	130	◎	○	○	◎	
9	2.2	141	72	55	×	×	×	×	比 較 例
10	0.5	135	84	50	○	×	○	×	
11	0.7	216	90	55	○	×	○	×	
12	0.8	236	88	70	○	×	○	×	
13	0.9	218	58	80	×	×	×	×	

注) ※1: オングストローム。

※2: ◎: 水分1μmまで6h未満、○: 同6h以上12h未満、×: 同12h以上。

※3: ○: 腐食なし、×: 腐食あり。

※4: ○: シラン分解温度400℃以上、×: 同400℃未満。

【0032】なお、管内面の表面硬度は、母管および製品管ともに、管縦断面の内表面から $20\mu\text{m}$ 深さの位置におけるマイクロビッカース硬度（荷重 25g ）である。また、酸化処理された鋼管の高純度ガス配管としての各種の性能は、次のように評価した。

【0033】酸化皮膜の厚さと皮膜中のCr濃度は、管を縦半割りし、その内面の深さ方向のCr濃度分布を N_2^+ イオンスパッタを併用した2次イオン質量分析により測定し、厚さについてはそのCr濃化層の厚さを、またCr濃度については酸化皮膜中の全金属元素に対するCrの濃度の最高値を示してある。

【0034】水分放出特性は、温度 25°C 、湿度 80% の恒温恒湿雰囲気中に管を24時間放置した後、管内に水分 1ppb 未満の高純度Arガスを1リットル/分で流通しつつ管出側で水分濃度の減衰挙動を大気圧イオン化質量分析計で測定し、測定開始から出側での水分濃度が 1ppb に低下するまでの所要時間を測定することにより評価した。なお、この所要時間が短いほど水分放出特性に優れる。

【0035】耐食性は、管内に塩化水素ガスを5気圧で封入し、温度 80°C に100時間保持した後、管内面の腐食による変化を走査型電子顕微鏡で観察し、腐食の有無で評価した。

【0036】非触媒性（表3中の触媒性）は、管内に濃度 100ppm のモノシラン（ SiH_4 ）を含むArガスを2リットル/分で流通し、管出側でガスクロマトグラフによりモノシランの分解によって生ずる水素（ H_2 ）濃度を測定することとし、この際、各供試管に

ついて温度を種々変化させ、モノシランの分解が観測される最低温度を求めて評価した。なお、この最低温度が高いほど非触媒性に優れる。

【0037】表2および表3から明らかなように、管内面の表面硬度が高い本発明例の鋼管は、高Cr濃度で、且つ厚い酸化皮膜が生成しており、水分放出特性、耐食性および非触媒性のいずれにも優れている。特に、冷間抽伸仕上げ後に電解研磨処理を施したもの（No. 3～No. 8）は、冷間抽伸仕上げままのもの（No. 1及びNo. 2）に比べて表面粗さがより平滑であるので、水分放出性が一段と向上している。これに対し、管内面の表面硬度が低い比較例の鋼管は、水分放出特性および非触媒性については優れるもの（No. 10～No. 12）もあるが、塩素ガスに対する耐食性が全て劣っている。

【0038】

【発明の効果】本発明によれば、水分放出特性、耐食性および非触媒性のいずれにも優れたCr酸化皮膜が容易に生成形成する、あるいは生成形成させたステンレス鋼管を、特別の塑性加工手段を採用することなく安価に製造できるので、産業上の意義は大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の鋼管を製造するのに用いられる冷間抽伸法の一例を示す図である。

【符号の説明】

- 1 母管
- 2 ダイス
- 3 フローティングプラグ
- 4 製品管

【図1】

